

10/528356

Rec'd PCT 18 MAR 2005

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
1 avril 2004 (01.04.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/027118 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ : C25B 3/02(74) Mandataires : BOULINGUIEZ, Didier etc.; Cabinet
Plasseraud, 65/67, rue de la Victoire, F-75440 Paris Cedex
09 (FR).(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002702(22) Date de dépôt international :
12 septembre 2003 (12.09.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/11546 18 septembre 2002 (18.09.2002) FR(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ROQUETTE FRERES [FR/FR]; F-62136 Lestrem (FR).(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MARSAIS,
Francis [FR/FR]; 15, rue F. Couperin, F-76000 Rouen
(FR). FEASSON, Christian [FR/FR]; 2A rue Sainte
Venise, F-76420 Bihorel Les Rouen (FR). QUEGUINER,
Guy [FR/FR]; 37, rue E. Branly, F-76420 Bihorel
Les Rouen (FR). IBERT, Mathias [FR/FR]; 2, rue A.
Méreaux, F-76000 Rouen (FR). COMINI, Serge [FR/FR];
42, rue du Beaupré, F-59253 La Gorgue (FR). GROSSEL,
Jean-Marc [FR/FR]; 14 Rue des Violettes, F-59660
Merville (FR).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US
seulement

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING A POLYCARBOXYLIC COMPOSITION COMPRISING AN ELECTROCHEMICAL
OXIDATION STAGE OF A MONOSACCHARIDE COMPOSITION(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'UNE COMPOSITION POLYCARBOXYLIQUE COMPRENANT UNE ETAPE
D'OXYDATION ELECTROCHIMIQUE D'UNE COMPOSITION MONOSACCHARIDIQUE

(57) Abstract: The invention relates to a method for preparing a polycarboxylic composition, characterized in that it comprises a stage in which a monosaccharide composition undergoes an electrochemical oxidation treatment carried out in the absence of sodium hypochlorite and in the presence of a) an amine oxide and b) a carbon-based anode. Preferably, said anode is selected from the group comprising carbon felt and granular active carbon. The electrochemical oxidation treatment can be carried out advantageously at a pH, preferably of between 11.5 and 14. The inventive method makes it possible to obtain novel products, especially 2-carboxy-2, 3, 4-trihydroxypentane-dioic acid, the salts and derivatives thereof.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'une composition polycarboxylique, caractérisé par le fait qu'il comprend une étape au cours de laquelle on soumet une composition monosaccharidique à un traitement d'oxydation électrochimique mené en absence d'hypochlorite de sodium et en présence a) d'un oxyde d'amine et b) d'une anode à base d'un matériau en carbone. De préférence ladite anode est choisie dans le groupe comprenant les feutres de carbone et les charbons actifs granulaires. Le traitement d'oxydation électrochimique peut avantageusement être mené à un pH compris entre 10 et 14, de préférence compris entre 11, 5 et 14. Le procédé selon l'invention permet en particulier d'obtenir de nouveaux produits, en particulier l'acide 2-carboxy-2, 3, 4-trihydroxypentane-dioïque, ses sels et dérivés.

WO 2004/027118 A1

WO 2004/027118 A1



En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

**PROCEDE DE PREPARATION D'UNE COMPOSITION
POLYCARBOXYLIQUE COMPRENANT UNE ETAPE D'OXYDATION
ELECTROCHIMIQUE D'UNE COMPOSITION MONOSACCHARIDIQUE**

5 La présente invention a pour objet un nouveau procédé de préparation de compositions polycarboxyliques, ledit procédé comprenant une étape d'oxydation électrochimique d'une composition monosaccharidique, menée dans des conditions particulières.

10 Elle concerne également, en tant que matières nouvelles, certaines des compositions polycarboxyliques susceptibles d'être obtenues par ledit procédé.

 En outre, la présente invention vise plus particulièrement l'utilisation desdites compositions
15 polycarboxyliques dans certaines industries telles que, par exemple, celles des détergents et agents de nettoyage, du traitement des eaux, des liants hydrauliques, les industries alimentaires ou pharmaceutiques.

 Dans ces industries, il est fait couramment appel à
20 des matières issues de produits d'origine naturelle ou synthétique, de structure polymérique ou monomérique, et contenant aux moins deux fonctions carboxyliques, tout ou partie desdites fonctions pouvant se présenter sous forme « acide libre » (COOH) ou sous d'autres formes, en
25 particulier de sels associés tels que des sels alcalins ou alcalino-terreux. Ces matières, qualifiables de « polycarboxylates », peuvent notamment être utilisées comme agents chélatants ou séquestrants des métaux, builders ou co-builders de détergence, agents retardateurs
30 de prise de liants hydrauliques mais aussi comme agents stabilisants, structurants, dispersants, désintégrants ou débourrants de compositions de toutes natures et destinations.

Elles peuvent consister en des dérivés de produits naturels tels que les poly- et monosaccharides, en particulier en des dérivés d'amidon ou de produits d'hydrolyse de l'amidon.

5 Il peut s'agir, entre autres :

- de dérivés carboxyalkylés d'hydrolysats d'amidon,
 - de glucuronyl-arabinarates ou de glucuronyl-glucarates, obtenus à partir d'hydrolysats d'amidon,
 - d'acide glucuronyl-glucarique, d'acide glucarique
- 10 ou d'acide mannarique obtenus à partir, respectivement, de maltitol, de sorbitol ou de mannitol,
- la préparation et les utilisations de tels polycarboxylates issus de produits naturels étant notamment décrites dans les brevets WO 95/02614,
- 15 EP 780 399 et EP 798 310 au nom de la Demanderesse ainsi que, par exemple, dans le brevet EP 656 051.

D'autres polycarboxylates, monomériques ou polymériques, sont issus de produits d'origine synthétique ou d'origine naturelle mais de nature non saccharidique

20 tels que, par exemple :

- les acides dicarboxyliques comme les acides tartrique, succinique ou glutarique,
 - les acides tricarboxyliques comme les acides citrique ou nitrilotriacétique (« NTA »),
 - 25 - les acides tétracarboxyliques comme l'acide éthylènediamine tétra-acétique (« EDTA »),
 - les (co)-polymères des acides carboxyliques éthyléniques tels que, par exemple, les polyacrylates,
- les utilisations de tels polycarboxylates issus de
- 30 produits de nature non saccharidique étant, entre autres, décrites dans les brevets FR 2 657 601, FR 2 735 788, WO 91/00901, EP 565 266, EP 605 318, EP 650 941 ou EP 972 825.

Compte-tenu des contraintes actuelles en termes de protection de l'homme et de son environnement, il est souhaité de pouvoir disposer de polycarboxylates issus de produits d'origine naturelle et renouvelables.

5 Parmi de tels polycarboxylates, l'acide glucarique et ses sels ont fait l'objet de nombreux travaux depuis une décennie environ.

10 Le brevet EP 656 051 précité décrit la préparation de détergents sans phosphates à base de zéolithes et/ou de silicates lamellaires contenant, en tant qu'agents complexants, des acides ou sels d'acides polyhydroxydicarboxyliques comportant de 4 à 6 atomes de carbone et au moins 2 groupements hydroxyles par molécule tels que notamment les glucarate et galactarate de sodium.

15 Le brevet EP 798 310 précité, publié au nom de la Demanderesse, décrit, dans son Exemple 1, la préparation d'une composition contenant 33 % d'acide glucarique sous forme de son sel de sodium et 67 % de chlorure de sodium, avec absence de produits de sur-oxydation de l'acide glucarique. Cette composition, très riche en NaCl, est
20 obtenue par oxydation de sorbitol par l'hypochlorite de sodium (NaOCl ou « eau de javel ») en présence d'un catalyseur constitué par un nitroxy alkyle binaire ou tertiaire tel que le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxy ou
25 « TEMPO ».

30 D'autres travaux ont été décrits plus récemment dans l'article de J. F. THABURET et al. intitulé « TEMPO-mediated oxidation of maltodextrins and D-glucose : effect of pH on the selectivity and sequestering ability of the resulting polycarboxylates », Carbohydrate Research, 330 (2001), pp. 21-29.

Ces travaux ont montré que l'oxydation du glucose ou du sorbitol en présence de TEMPO et de NaOCl était

particulièrement difficile à contrôler mais qu'il était possible cependant, sous certaines conditions très précises (dont pH de l'ordre de 11,7 et nécessité de présence de bromure de sodium NaBr), d'obtenir un bon
5 rendement (90 %) en acide glucarique.

Ce document montre par ailleurs qu'en fonction du nombre d'équivalents de NaOCl mis en œuvre, cette synthèse d'acide glucarique est accompagnée de la co-production préférentielle :

10 - soit d'acide gluconique, i.e. de l'acide monocarboxylique correspondant à l'acide glucarique,
- soit d'autres acides dicarboxyliques mais de petite taille, à savoir l'acide tartrique et l'acide oxalique.

15 Les auteurs attribuent la coproduction de ces deux derniers acides par la dégradation oxydative du monosaccharide (glucose, sorbitol) en deux endroits de la molécule, à savoir a) entre les atomes de carbone C-4 et C-5 et b) entre les atomes de carbone C-2 et C-3.

20 Encore plus récemment, d'autres voies de dégradation de l'acide glucarique ont été proposées, notamment pour tenter d'expliquer la co-production d'acide méso-tartrique ou d'acide D-tartrique lors de l'oxydation du glucose en acide glucarique en présence de NaOCl, de NaBr et de
25 TEMPO.

Ces voies de dégradation, hypothétiques ou non, sont tout particulièrement décrites dans l'article très récent de M. IBERT et al. intitulé « Determination of the side-products formed during the nitroxide-mediated bleach
30 oxidation of glucose to glucaric acid », Carbohydrate Research, 337 (2002), pp. 1059-1063.

En tout état de cause, il résulte de ce qui précède que la préparation d'acide dicarboxylique comme l'acide

glucarique à partir d'un monosaccharide comme le glucose, éventuellement hydrogéné (sorbitol), engendre un certain nombre d'inconvénients et notamment :

- la mise en œuvre d'hypochlorite de sodium, non souhaitable compte-tenu des contraintes actuelles en termes de protection de l'homme et de son environnement,
 - la mise en œuvre éventuelle de NaBr, non souhaitable car également susceptible de générer des espèces halogénées,
 - l'obligation de bien contrôler et maîtriser des paramètres réactionnels tels que le pH et la concentration en NaOCl aux fins d'obtenir un rendement minimum ou acceptable en produit souhaité,
 - la co-production significative et non souhaitée soit de matières non économiquement rentables (NaCl) soit de matières de nature monocarboxylique (acide gluconique et ses sels) soit de matières de nature dicarboxylique (acides oxalique et tartrique et leurs sels) mais dont les molécules présentent un poids moléculaire (très) fortement réduit dû à une dégradation et portent peu (acide tartrique) ou pas (acide oxalique) de groupements OH et dont la présence diminue donc les propriétés, en particulier chélatantes ou séquestrantes, de la composition d'acide glucarique.
- Outre ces problèmes de genèse de produits de dégradation, l'oxydation de monosaccharides en présence de TEMPO et d'hypochlorite de sodium, ne permet pas d'obtenir des matières présentant trois fonctions carboxyliques comme c'est le cas, par exemple, de polycarboxylates couramment utilisés dans l'industrie comme l'acide citrique et les citrates.

Il existait donc un besoin de disposer d'un moyen apte à s'affranchir des inconvénients précités et

notamment d'un moyen qui, à partir de monosaccharides, permette a) de préparer efficacement des compositions présentant une richesse élevée en matières polycarboxyliques, et notamment une richesse élevée en
5 matières dicarboxyliques comme l'acide glucarique et ses sels et b) éventuellement, de disposer de nouvelles compositions à base non seulement de matières dicarboxyliques mais également de matières tricarboxyliques, l'ensemble de ces compositions pouvant
10 être avantageusement utilisées dans les industries et pour les fonctionnalités préalablement mentionnées.

Ceci, sans avoir besoin de mettre en œuvre d'hypochlorite de sodium et de contrôler très rigoureusement le pH réactionnel.

15 Et le mérite de la Société Demanderesse est d'avoir trouvé, après de nombreux travaux de recherche, qu'un tel moyen pouvait consister en la mise en œuvre d'un procédé particulier, en l'occurrence un procédé d'oxydation électrochimique, mené dans des conditions particulières,
20 notamment liées à la nature spécifique de l'anode utilisée en vue de ladite oxydation.

Plus précisément la présente invention a pour objet un procédé de préparation d'une composition polycarboxylique caractérisé par le fait qu'il comprend
25 une étape au cours de laquelle on soumet une composition monosaccharidique à un traitement d'oxydation électrochimique mené en absence d'hypochlorite de sodium et en présence a) d'un oxyde d'amine et b) d'une anode à base de matériau en carbone.

30 Par « composition polycarboxylique » au sens de la présente invention, on entend ici toute composition contenant au moins 50 % en poids, d'un ou plusieurs produits choisis dans le groupe comprenant les acides

dicarboxyliques, les acides tricarboxyliques, les sels et les dérivés desdits acides, ce pourcentage étant exprimé en poids sec total de ce(s) produit(s) par rapport au poids sec total de ladite composition.

5 Par « composition monosaccharidique » on entend ici toute composition contenant au moins 50 % en poids, d'un ou plusieurs monosaccharide(s), ce pourcentage étant exprimé en poids sec total de monosaccharide(s) par rapport au poids sec total de ladite composition.

10 Ce pourcentage peut avantageusement être d'au moins 80 % et atteindre 100 %.

La matière sèche de ladite composition monosaccharidique peut se situer dans des gammes très larges et notamment entre 0,1 et 50 %, en fonction
15 notamment d'éventuelles contraintes d'ordre économique ou technique, par exemple liées à l'optimisation de la viscosité et des caractéristiques thermiques du milieu réactionnel.

Cette matière sèche (MS) peut notamment être
20 constituée par au moins un monosaccharide choisi dans le groupe comprenant les aldoses, les cétooses et leurs dérivés respectifs à l'exception de ceux dont la fonction hémiacétalique portée par le carbone en position 1 (C1) a été protégée contre l'oxydation par amination,
25 estérification, étherification, acétalisation ou greffage. De tels dérivés ainsi « protégés » en C1, non utilisables en tant que « monosaccharides » dans le cadre de la présente invention, consistent par exemple
en méthyl- α -glucopyranoside, isopropyl(α,β)-D-glucopyranoside , α -D-glucose pentaacétate, (α,β)-D-glucopyranosyl phosphate. L'oxydation par voie
30 électrochimique de tels dérivés génère des acides uroniques, i.e. des matières monocarboxyliques dont seule

la fonction alcoolique primaire portée par le carbone en position 6 (C6) du glucose a été oxydée.

L'obtention de tels acides uroniques par oxydation électrochimique de monosaccharides est largement décrite
5 dans la littérature et en particulier dans le brevet EP 1027 931 et les articles suivants :

- « Catalytic oxidation of sugars by 4-(acetylamino)-TEMPO », K. ITO et al., Proc. Electrochem. Soc., 1993, Vol. 93-11, pp. 260-267,

10 - « Electroorganic Synthesis 66 : Selective Anodic Oxidation of Carbohydrates Mediated by TEMPO », K. SCHNATBAUM et al., Synthesis, 1999, N° 5, pp. 864-872,

Dans le cadre de la présente invention, tout constituant de la composition monosaccharidique soumise à
15 une étape d'oxydation électrochimique peut notamment être choisi dans le groupe comprenant :

- les aldohexoses tels que le glucose, le mannose, le galactose ou le gulose,

20 - les aldopentoses et aldotétroses tels que le ribose, l'arabinose, le xylose, l'érythrose et le thréose,

- les cétooses tels que le fructose, le tagatose, le sorbose et le xylulose

25 - les monosaccharides résultant de l'hydrogénation des produits précités tels que le sorbitol, le mannitol, le galactitol, le xylitol, le ribitol, l'arabitol, l'érythritol et le thréitol,

30 - les monosaccharides résultant de l'oxydation des produits précités tels que l'acide gluconique, les acides cétogluconiques, l'acide glucarique, l'acide galactonique, l'acide xylonique ou l'acide arabinonique, leurs lactones et sels correspondants,

- les autres dérivés des produits précités dès lors qu'ils ne sont pas « protégés » en C1 de la façon

indiquée précédemment. Il peut s'agir, à titre d'exemple, du 3-méthoxyglucose.

La composition monosaccharidique utilisée comme matière première dans le cadre de l'invention peut, bien
5 que cela ne soit pas préféré, contenir en faibles pourcentages des produits autres que des monosaccharides tels que des di-, oligo- et polysaccharides ou leurs dérivés.

Comme indiqué, de manière préférentielle, la
10 composition monosaccharidique contient au moins 80 % en poids (sec / sec) de monosaccharides(s). Il peut s'agir, à titre purement d'exemples, de compositions contenant 100 % en poids (sec / sec) soit de glucose, soit d'un mélange glucose / acide gluconique ou l'un de ses sels, soit
15 d'acide 5-cétogluconique, soit de sorbitol ou de thréitol.

Les sels de monosaccharides oxydés tels que par exemple les gluconates, cétogluconates ou glucarates de sodium ou potassium, présentent l'intérêt d'augmenter la conductivité du milieu réactionnel et, dans cette
20 fonctionnalité, de se substituer au bromure de sodium.

Par « oxyde d'amine » au sens de la présente invention, on entend en particulier tous les composés décrits dans l'un ou l'autre des brevets EP 780 399, EP 798 310 ou EP 1 027 931 précités et utilisables comme
25 catalyseurs d'oxydation.

Le traitement d'oxydation électrochimique auquel est soumis la composition monosaccharidique peut être mené de toute manière accessible à l'homme de l'art et notamment selon les modalités générales ou certaines variantes
30 exposées dans le brevet EP 1027 931 et/ou l'article de K. ITO précités, en ce qui concerne :

- la nature du catalyseur (oxyde d'amine) mis en œuvre, lequel peut notamment consister en TEMPO ou dérivés

de celui-ci, éventuellement absorbé en tout ou partie sur un support,

- la température réactionnelle, laquelle peut notamment être inférieure à 30°C, notamment comprise entre
5 1 et 20°C,

- la nature de la cathode du dispositif d'électrooxydation, laquelle peut être notamment à base de platine, à base de titane, à base d'acier inoxydable ou à base d'un matériau en carbone.

10 Selon une caractéristique essentielle de l'invention, l'anode en présence de laquelle la composition monosaccharidique est oxydée est cependant spécifiquement à base d'un matériau en carbone.

Par « matériau en carbone », on entend notamment le
15 carbone cristallisé tel que le graphite ou le carbone amorphe tel que le charbon et ses formes activées. Ce matériau peut notamment être utilisé sous forme de barre(s), de billes, de plaques, de grilles, de feutres ou de tampons.

20 Le catalyseur (oxyde d'amine) peut d'ailleurs, en tout ou partie, être immobilisé, adsorbé ou absorbé au niveau même de ce matériau dès avant l'étape proprement dite d'oxydation.

De manière avantageuse et notamment par souci de
25 productivité, ce matériau présente une surface spécifique élevée, i.e. au moins égale à 0,10 m²/g, de préférence au moins égale à 0,20 m²/g. Il peut s'agir, à titre d'exemples, d'un feutre de carbone ou de charbon actif granulaire tel que celui de type « NORIT AX 08 ».

30 De façon particulièrement avantageuse, ledit matériau peut présenter une surface spécifique au moins égale à 0,25 m²/g.

La Société Demanderesse a constaté que, de façon
surprenante et inattendue, l'utilisation d'une anode à
base de matériau en carbone dans un système exempt
d'hypochlorite de sodium, permettait d'obtenir des
5 rendements élevés, i.e. supérieurs à 50 % et y compris
supérieurs à 90 %, en matières dicarboxyliques telles que
l'acide glucarique et ses sels.

Ce résultat est d'autant plus remarquable que de
tels rendements peuvent être obtenus dans une gamme de pH
10 réactionnels relativement large, i.e. entre 11 et 14, y
compris donc pour des valeurs de pH égales ou supérieures
à 12, valeurs jamais véritablement exemplifiées dans l'art
antérieur précité.

Selon une variante du procédé selon l'invention le
15 traitement d'oxydation électrochimique est mené à un pH
compris entre 10 et 14, de préférence entre 11,5 et 14.

Par ailleurs et de manière encore plus surprenante,
le procédé selon l'invention permet d'obtenir directement,
i.e. sans étape de purification, des compositions
20 polycarboxyliques contenant des taux significatifs non
seulement en matières dicarboxyliques (par exemple, en
acide glucarique et/ou ses sels) mais également en
matières tricarboxyliques. Ces taux en matières
tricarboxyliques peuvent notamment se situer entre 3 et
25 50 % en poids (sec / sec).

Selon une variante de l'invention, la composition
polycarboxylique obtenue à l'issue de l'étape d'oxydation
électrochimique de la composition monosaccharidique,
contient :

- 30 - de 30 à 90 % d'un ou plusieurs produits choisis
parmi les acides dicarboxyliques et leurs sels, et
- de 3 à 50 % d'un ou plusieurs produits choisis
parmi les acides tricarboxyliques et leurs sels,

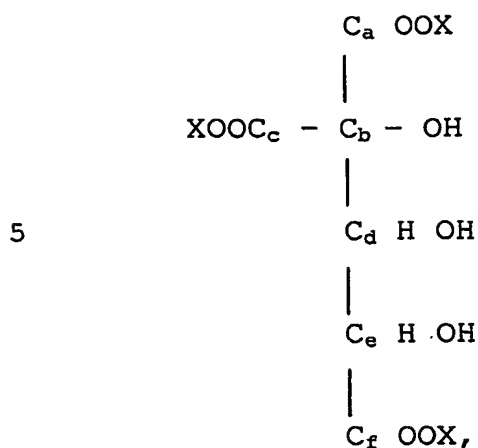
ces pourcentages étant exprimés en poids secs par rapport au poids sec total de ladite composition.

A la connaissance de la Demanderesse, il n'a jamais été obtenu, a fortiori décrit, l'obtention de telles compositions à partir de compositions monosaccharidiques, y compris de telles compositions polycarboxyliques dont le composant dicarboxylique est composé d'acide glucarique et/ou de ses sels.

De telles compositions consistent, en de nouveaux produits industriels qui peuvent, comme d'ailleurs l'ensemble des compositions susceptibles d'être obtenues par le procédé selon l'invention, être avantageusement utilisées en particulier dans les industries des détergents et agents de nettoyage, du traitement des eaux, du traitement des métaux, du traitement des végétaux, du traitement des fibres, en particulier textiles ou papetières, des liants hydrauliques, des adhésifs, de la fonderie, des peintures ou du cuir. Ces compositions peuvent également être utilisées dans les industries alimentaires, pharmaceutiques ou cosmétologiques.

Il a notamment été observé que le procédé selon l'invention permettait d'obtenir, à partir d'hexoses, des compositions polycarboxyliques contenant, sous forme d'acide libre et/ou de sel(s), un composé de structure nouvelle, présentant trois fonctions carboxyliques et six atomes de carbone.

Après de longs travaux de recherche et d'analyse, la Demanderesse propose de retenir la dénomination de « acide 2-carboxy-2,3,4-trihydroxypentanedioïque » pour ledit composé, lequel répondrait à la formule plane générale suivante :

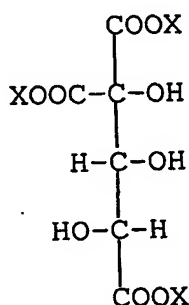


pour laquelle :

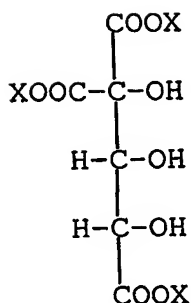
15 - chacun des 3 éléments « X » peut notamment être choisi dans le groupe comprenant l'hydrogène, les métaux et en particulier les métaux alcalins et alcalino-terreux, les groupements aminés et en particulier le groupement ammonium, les groupements alcoyle et en particulier éthyle et méthyle et les groupements silylés, et

20 - chacun des groupements OH porté soit par l'atome de carbone C_d soit par l'atome de carbone C_e , peut se situer soit à droite soit à gauche du squelette carboné.

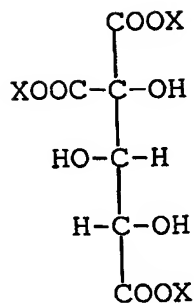
25 En fonction de la localisation possible de chacun de ces deux groupements OH particuliers, ce composé doit être considéré ici comme divulgué pour chacun de ses quatre isomères (1), (2), (3) et (4) décrits ci-dessous (pour lesquels chaque élément « X » est tel que défini précédemment) mais également pour tout mélange quelconque d'au moins deux quelconques de ces isomères.



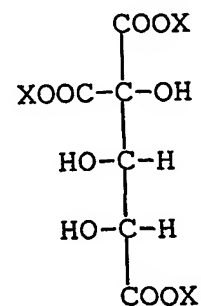
isomère (1)



isomère (2)



isomère (3)



isomère (4)

Comme il sera exemplifié par ailleurs, le procédé conforme à l'invention permet, en outre, en fonction de la nature de la composition monosaccharidique mise en œuvre, d'obtenir des compositions polycarboxyliques contenant :

- soit l'un seulement des quatre isomères sus-décrits, par exemple, uniquement l'isomère (1) quand la composition monosaccharidique est une composition de D-galactose ou d'acide D-5-cétogluconique ou uniquement l'isomère (2) quand il s'agit d'une composition de D-fructose, de D-mannose ou d'acide D-2-cétogluconique,

- soit un mélange en toutes proportions d'au moins deux des quatre isomères sus-décrits, par exemple un mélange contenant majoritairement l'isomère (1) et minoritairement l'isomère (2) quand il s'agit d'une composition de D-glucose.

A la connaissance de la demanderesse, aucun desdits isomères n'a jamais été synthétisé, a fortiori identifié, y compris dans l'art antérieur précité. A ce titre, il convient d'insister sur le fait qu'aucun de ces isomères n'a jamais été répertorié par Chemical Abstract Service (CAS) et ne peut donc avoir reçu un numéro d'enregistrement « CAS ».

Il apparaît que, parmi les très nombreuses possibilités d'oxydation d'hexoses par voie chimique ou électrochimique, seul le procédé ici revendiqué combinant

1) l'absence de NaOCl et 2) une oxydation électrochimique en présence d'une anode à base de matériau en carbone, peut permettre d'obtenir l'un au moins des isomères de l'acide 2-carboxy-2,3,4-trihydroxypentanedioïque, sous
5 forme libre, de sel(s) et/ou autres.

La demanderesse n'a notamment pas observé de formation dudit acide ou de ses sels en substituant ladite anode par une anode à base d'autres matériaux, en particulier à base d'acier inoxydable.

10 Il est remarquable de souligner que le procédé selon l'invention permet d'obtenir, avec de bons rendements, des compositions polycarboxyliques riches en produits à la fois « suroxydés » (di ou tricarboxylés) et non dégradés, i.e. contenant le même nombre d'atomes de carbone que le
15 monosaccharide de départ.

La Demanderesse a notamment observé que le traitement d'oxydation électrochimique conforme à l'invention, appliqué à des hexoses et à un pH situé entre 12 et 13,5 environ permettait d'obtenir directement des compositions
20 polycarboxyliques conformes à l'invention telles que décrites ci-avant et dont la teneur totale en acide glucarique (sous forme acide libre et/ou ses sels) et acide 2-carboxy-2,3,4-trihydroxypentanedioïque (sous forme acide libre et/ou de sels) était au moins égale à 90 %, ce
25 pourcentage étant exprimé en poids sec total desdits produits par rapport aux poids sec total de composition.

Sans vouloir être liée par une quelconque théorie, la Demanderesse pense que dans les conditions sélectionnées conformément au procédé selon l'invention (absence de
30 NaOCl, anode à base de matériau en carbone notamment) et en particulier lorsque ledit procédé est mené à un pH situé dans la gamme 12 - 13,5 environ, une partie de l'acide gluconique, éventuellement utilisé comme matière

première mais plus généralement obtenu comme produit intermédiaire à partir de glucose, se transforme significativement et rapidement en acide glucarique avant d'évoluer significativement mais progressivement (par exemple en 15 heures) en acide 2-carboxy-2,3,4-trihydroxypentanedioïque et ce, par réarrangements successifs faisant vraisemblablement intervenir en particulier les acides 5-cétogluconique et 2-cétogluconique comme certains des produits intermédiaires et générant peu ou pas de produits de dégradation comportant de 2 à 5 atomes de carbone.

Et il est remarquable de noter, comme l'a constaté la Demanderesse, que les effets ou résultats générés par le procédé conforme à l'invention et décrits ci-avant peuvent être obtenus tant en présence qu'en absence de bromure de sodium, précurseur du co-oxydant dont l'usage est largement préconisé dans l'art antérieur lors du traitement d'oxydation (électro)chimique mais qui génère, comme NaOCl, des espèces halogénées indésirables.

La présente invention va être décrite de façon encore plus détaillée à l'aide des exemples qui suivent et qui ne sont aucunement limitatifs.

EXEMPLE 1

Dans un réacteur d'électrolyse connecté à un système de contrôle de pH et de température et équipé d'une anode constituée d'un feutre de carbone d'une épaisseur de 5 mm et d'une surface spécifique de 0,3 m²/g fourni par la Société CARBONE-CORRBINE et d'une cathode à base d'acier inoxydable, on introduit 170 ml d'eau osmosée (2 Mohm.cm), 20 g (0,099 mole) de D-glucose sous forme de dextrose monohydrate et 80 mg (0,51 mole) de « TEMPO » (2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxy).

L'électrolyse est réalisée à intensité constante (600 mA), en maintenant la température du milieu réactionnel entre 2 et 5°C, et en régulant le pH à 12,2 à l'aide d'une solution de potasse 4M. La tension d'électrolyse (entre anode et cathode) varie de 5V en début d'électrolyse à 3V en fin de réaction. L'électrolyse est arrêtée lorsque la quantité d'électricité délivrée correspond à 125 % de la quantité théorique nécessaire à l'oxydation du glucose en acide glucarique (6 moles d'électrons par mole de glucose).

La composition obtenue directement à l'issue de cette étape d'oxydation électrochimique (ci-après « COMPOSITION 1 ») est concentrée à 100 ml sous vide, puis amenée à pH 3,8 par addition progressive de résine Amberlite IR-120, et le milieu est agité pendant 1 heure à température ambiante.

La matière précipitée et la résine sont filtrée sur du verre fritté de porosité 4.

Le filtrat résultant est amené à pH 9 par addition de potasse 4 M, évaporé à sec sous vide(*) puis séché sous vide(*) à 50°C. On obtient ainsi 9,9 g d'une matière solide blanche (ci-après « COMPOSITION 1A »).

Le mélange de matière précipitée et de résine est repris par 60 ml d'eau osmosée (2 Mohm.cm) et son pH est porté à 9 par ajout de potasse 4M. La résine est ensuite éliminée par filtration sous vide.

Le filtrat résultant est évaporé à sec sous vide(*) puis séché sous vide(*) à 50°C.

(*) sous pression de 14 mm de mercure (14 mm Hg)

On obtient ainsi 21,5 g d'une matière solide blanche (ci-après « COMPOSITION 1B »).

Les COMPOSITIONS 1, 1A et 1B ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire

après persilylation. Les espèces sont repérées par le temps de rétention et quantifiées en utilisant un étalon interne et des composés de référence.

La structure et l'identité de certaines espèces ont
5 été recherchées au moyen de :

- la spectrométrie de masse couplée à la chromatographie en phase gazeuse en utilisant plusieurs types de dérivés et en opérant en mode impact électronique ou en mode ionisation chimique,
- 10 - la spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire du proton et du carbone 13.

Les techniques d'analyse utilisées étaient celles décrites dans l'article de M. IBERT précité.

Après de nombreux travaux de recherche et d'analyses
15 qualitatives et quantitatives, la Demanderesse a trouvé que la COMPOSITION 1B contenait en poids (sec / sec), environ :

- 93,7 % de glucarate de potassium,
- 0,3 % de gluconate de potassium,
- 20 - 0,3 % de tartrate de potassium,
- 0,3 % de tartronate de potassium,
- 0,5 % d'oxalate de potassium, et
- 5,0 % d'un sel de potassium d'un acide tricarboxylique jusqu'alors inconnu (ci-après « LE
25 PRODUIT X »).

Pour sa part, la COMPOSITION 1A contenait en poids (sec / sec), environ :

- 65,2 % dudit PRODUIT X, sous sa forme de sel tripotassique,
- 30 - 18,2 % de glucarate de potassium,
- 2,5 % de gluconate de potassium,
- 2,4 % de tartrate de potassium,

- 3,5 % de tartronate de potassium, et
- 8,2 % d'oxalate de potassium.

Pour sa part, la COMPOSITION 1 obtenue directement à l'issue de l'étape d'oxydation électrochimique et donc
5 aucunement purifiée, contenait notamment environ 70 % en poids (sec / sec) de glucarate de potassium et 24 % en poids (sec / sec) dudit PRODUIT X sous sa forme de sel tripotassique.

Après de nombreux autres travaux de recherche, la
10 Demanderesse a réussi à purifier le PRODUIT X contenu dans la COMPOSITION 1A.

Ladite composition, amenée à une matière sèche de 29 %, a été traitée sur une colonne de résine de type « PCR 532 » sous forme H⁺ puis amenée à pH 9 à l'aide d'une
15 solution de potasse 2M et précipitée par mise en œuvre d'une solution saturée de chlorure de calcium. Après filtration, le précipitat a été amené de nouveau sous sa forme acide par addition de résine de type « CA 200 » jusqu'à redissolution totale.

20 La résine a ensuite été éliminée par filtration et le filtrat, ramené à pH 9 à l'aide d'une solution de potasse 2M, a été évaporé à sec.

Le produit X (« acide 2-carboxy-2,3,4-trihydroxypentanedioïque ») a ainsi été totalement
25 purifié, en l'occurrence sous forme de tricarboxylate de potassium.

De nombreux travaux d'analyses complémentaires ont permis alors de pouvoir constater que ledit PRODUIT X était en fait constitué d'un mélange contenant
30 majoritairement (> 80 % en poids, en sec / sec) l'isomère (1) sus-décrit et minoritairement (< 20 % en poids, sec / sec) l'isomère (2) sus-décrit.

Par ailleurs, des essais d'électrooxydation de D-glucose en présence de TEMPO ont été menés dans les mêmes conditions que celles décrites ci-avant si ce n'est que l'on a substitué l'anode à base de feutre de carbone par une anode constituée soit de barres en acier inoxydable
5 soit d'un tampon en acier inoxydable.

De manière surprenante et inattendue, il a été observé, après 24 heures d'électrolyse dans ces conditions, que :

- 1) l'anode constituée de barres en acier inoxydable
10 ne permettait pas de conversion substantielle du glucose, et
- 2) l'anode constituée d'un tampon en acier inoxydable ne permettait qu'une faible conversion du glucose, cette conversion générant essentiellement des
15 produits de dégradation tels que les acides oxalique et tartrique.

En tout état de cause, dans les deux cas, la Société Demanderesse n'a pas observé la formation d'un quelconque isomère de l'acide 2-carboxy-2,3,4-
20 trihydroxypentanedioïque ou d'un quelconque sel d'un tel produit.

EXEMPLE 2

La Société Demanderesse a par ailleurs testé
25 l'efficacité de la COMPOSITION 1A en tant que co-builder de détergence dans une formulation de poudre compacte contenant 25 % en poids de zéolithes.

Il a été trouvé que ladite COMPOSITION 1A pouvait notamment être utilisée ici efficacement pour son aptitude
30 à réduire la précipitation des sels de calcium et de magnésium et ce, tant à 20°C qu'à 40°C ou 60°C.

Dans cette fonctionnalité, la COMPOSITION 1A s'est révélée globalement plus efficace, par exemple, que des

agents complexants synthétiques du commerce tels que les sels de sodium des acide iminodisuccinique (« IDS ») ou éthylène diamine disuccinique (« EDDS »).

En outre, il a été observé que la COMPOSITION 1A pouvait, au sein de la même poudre détergente compacte, être avantageusement utilisée en association avec d'autres co-builders tels que les phosphonates ou tripolyphosphates de sodium, ces associations révélant notamment des effets de synergie en termes de réduction de la précipitation des sels de calcium et magnésium.

Par ailleurs, la COMPOSITION 1A s'est révélée utile comme agent stabilisant du peroxyde d'hydrogène mis en œuvre dans le traitement des pâtes papetières. Ceci, en particulier par son action complexante du cuivre, ce métal étant alors moins apte à dégrader le peroxyde d'hydrogène.

EXEMPLE 3

Dans le cadre de ces essais, on a opéré selon le descriptif général de l'EXEMPLE 1 si ce n'est que, dans le cas présent a) on a travaillé avec un excès faradique de 20 % sous 600 mA et un temps d'électrolyse de 6h30 et b) on a fait varier le pH réactionnel entre 11 et 13,5 par incrément de 0,5 unité de pH.

Pour chaque pH réactionnel étudié, on a mesuré les taux, exprimés en % (sec / sec) et en produit sous forme acide, des 4 produits suivants :

- acide gluconique (ci-après « ACIDE A »),
- acide glucarique (ci-après « ACIDE B »),
- acide 2-carboxy-2,3,4-trihydroxypentanedioïque (ci-après « ACIDE C »),
- acide oxalique (ci-après « ACIDE D »).

On a obtenu les résultats ci-dessous, les chiffres après la virgule étant arrondis au pour cent supérieur pour ceux

au moins égaux à 0,50 et au pour cent inférieur pour ceux inférieurs à 0,50.

pH Taux (%)	11	11,5	12	12,5	13	13,5
ACIDE A	13	6	3	2	1	0
ACIDE B	57	68	77	76	78	82
ACIDE C	23	21	17	18	16	10
ACIDE D	4	2	1	2	3	2

Une autre série d'essais a été réalisée dans les mêmes conditions que celles décrites ci-dessus si ce n'est qu'en outre on a introduit dans le milieu réactionnel de départ du bromure de sodium (NaBr) et ce, en une quantité correspondant à 50 % (sec / sec) de la quantité de glucose mise en œuvre.

On a obtenu globalement, sur la gamme de pH étudiée, le même niveau et la même évolution du taux respectif de chacun des 4 acides que ceux observés en absence de NaBr.

En outre, un essai mené à un pH de 10,5 en présence de NaBr a permis d'obtenir une composition polycarboxylique contenant notamment environ (sec / sec) 25 % d'acide gluconique (ACIDE A), 37 % d'acide glucarique (ACIDE B), 22 % d'acide 2-carboxy-2,3,4-trihydroxypentanedioïque (ACIDE C) et 7 % d'acide oxalique (ACIDE D), le reste étant essentiellement constitué d'acides tartronique et tartrique.

Ces résultats montrent globalement que le procédé conforme à l'invention permet d'obtenir, à partir de compositions monosaccharidiques, des compositions polycarboxyliques riches en produits à la fois suroxydés (di ou tricarboxylés) et non dégradés, en particulier des compositions :

- dont la teneur totale (sec / sec) en acide glucarique est d'au moins 50 %, de préférence d'au moins 70 %, et/ou

5 - dont la teneur (sec / sec) en acide glucarique et en acide 2-carboxy-2,3,4-trihydroxypentanedioïque est d'au moins 80 %, de préférence d'au moins 90 %.

Il est surprenant de constater que de tels rendements en produits suroxydés / non dégradés peuvent être obtenus dans une gamme de pH réactionnels relativement large, i.e
10 entre 11 et 14.

En outre, il est remarquable de souligner que pour les valeurs de pH égales ou supérieures à 12, situées en particulier entre pH 12 et 13,5, on peut obtenir simultanément a) une teneur en acide glucarique dépassant
15 75 % (sec / sec), par exemple de 77 à 82 %, et b) une teneur totale en acide glucarique et acide 2-carboxy-2,3,4-trihydroxypentanedioïque dépassant 90 % (sec / sec), par exemple de 92 à 94 %.

Les mêmes constatations générales ont été faites en
20 substituant le « TEMPO » par des dérivés de celui-ci tels que :

- le 4-Acétylamino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxy,
- le 4-Méthoxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxy,
- le 2-Hydroxyméthyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1,4-dioxa-8-aza-
25 spiro(4.5)decan-8-oxy,
- le 2-Méthoxyméthyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1,4-dioxa-8-aza-
spiro(4.5)decan-8-oxy,
- le 7,7,9,9-Tétraméthyl-1,4-dioxa-8-aza-spiro(4.5)decan-
8-oxy.

30 Les mêmes constatations générales ont été faites en utilisant un dispositif de type « PRIAM 1-2C » tel que commercialisé par la Société SOCEM-ELEC comme réacteur électrochimique.

En outre, des essais complémentaires visant à substituer le D-glucose (hexose) par un pentose, en l'occurrence le D-xylose, le D-arabinose ou le D-ribose, ou par un tétrose, en l'occurrence un tétrose hydrogéné
5 comme le D-L thréitol, ont confirmé l'obtention de compositions polycarboxyliques contenant :

- majoritairement, le produit dicarboxylé / non dégradé correspondant, par exemple l'acide xylarique à partir du D-xylose, et,
- 10 - non majoritairement, un produit tricarboxylé mais également non dégradé; i.e. contenant donc le même nombre d'atomes de carbone que le monosaccharide de départ.

EXEMPLE 4

15 Dans le cadre de ces essais, on a opéré selon le descriptif général de l'EXEMPLE 1 si ce n'est que, dans le cas présent, l'on a substitué le D-glucose par différentes compositions monosaccharidiques.

20 Le tableau ci-dessous donne, en fonction du ou des composant(s) constituant la matière sèche de la composition monosaccharidique de départ, le ou les type(s) d'isomère de l'acide-2-carboxy-2,3,4-trihydroxypentane-dioïque obtenu(s) dans le milieu réactionnel après électrooxydation, étant entendu que :

- 25 - « 1 » signifie l'isomère (1) tel que décrit précédemment,
- « 2 » signifie l'isomère (2) tel que décrit précédemment,
- « 3 » signifie l'isomère (3) tel que décrit
30 précédemment,
- « 4 » signifie l'isomère (4) tel que décrit précédemment,

- à titre d'exemple, « 1 + 2 » signifie un mélange de « l'isomère (1) » et de « l'isomère (2) » tels que décrits précédemment,

- « NA » signifie « sodium »,

5

- « K » signifie « potassium »

MONOSACCHARIDE(S) DE DEPART	ISOMERE(S) OBTENU(S)
D-GLUCOSE	1* + 2
L-GLUCOSE	3* + 4
D-GALACTOSE	1 + 3
D-MANNOSE	2
D-GULOSE	3* + 4
D-FRUCTOSE	2
D-SORBITOL	1* + 2
D-MANNITOL	2
GLUCONATE DE NA	1* + 2
GLUCARATE DE K	1* + 2
5-CETOGLUCONATE DE NA	1
2-CETOGLUCONATE DE NA	2
MELANGE D-GLUCOSE / GLUCONATE DE NA	1* + 2

* isomère majoritaire du mélange d'isomères

10 Ce tableau montre que le procédé conforme à l'invention permet, en jouant sur la nature de la composition monosaccharidique de départ, d'obtenir des compositions polycarboxyliques dont on peut influencer la teneur particulière en chacun des 4 isomères susdécrits de l'acide 2-carboxy-2,3,4-trihydroxypentanedioïque.

15 Il est à noter que dans le cas d'une composition monosaccharidique à base respectivement de D ou L-galactose, on obtient, en mettant en œuvre le procédé selon l'invention, des compositions polycarboxyliques dans

lesquelles l'isomère obtenu (respectivement isomère (1) ou isomère (3) - cf. tableau ci-dessus) peut être facilement séparé du composé dicarboxylique obtenu conjointement, en l'occurrence le sel dipotassique de l'acide galactarique
5 (ou acide mucique) du fait de la très faible solubilité dans l'eau de ce dernier.

REVENDICATIONS

1) Procédé de préparation d'une composition polycarboxylique, caractérisé par le fait qu'il comprend
5 une étape au cours de laquelle on soumet une composition monosaccharidique à un traitement d'oxydation électrochimique mené en absence d'hypochlorite de sodium et en présence a) d'un oxyde d'amine et b) d'une anode à base d'un matériau en carbone.

10 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite anode est à base d'un matériau en carbone présentant une surface spécifique au moins égale à $0,10 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence au moins égale à $0,20 \text{ m}^2/\text{g}$.

15 3) Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit matériau en carbone présente une surface spécifique au moins égale à $0,25 \text{ m}^2/\text{g}$.

20 4) Procédé selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que ladite anode est choisie dans le groupe comprenant les feutres de carbone et les charbons actifs granulaires.

5) Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit traitement d'oxydation électrochimique est mené à un pH compris entre 10 et 14, de préférence compris entre 11,5 et 14.

25 6) Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le pH est compris entre 12 et 13,5.

30 7) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ledit traitement d'oxydation électrochimique est également mené en absence de bromure de sodium.

8) Composition polycarboxylique susceptible d'être obtenue selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

9) Composition polycarboxylique selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle contient :

- de 30 à 90 % d'un ou plusieurs produits choisis parmi les acides dicarboxyliques et leurs sels, et

5 - de 3 à 50 % d'un ou plusieurs produits choisis parmi les acides tricarboxyliques et leur sels, ces pourcentages étant exprimés en poids secs par rapport au poids sec total de ladite composition.

10 10) Composition polycarboxylique selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle contient :

- de 30 à 90 % d'acide glucarique, sous forme d'acide libre et/ou de sel(s), et,

15 - de 3 à 50 % d'acide 2-carboxy-2,3,4-trihydroxypentanedioïque, sous forme d'acide libre et/ou de sel(s).

11) Composition polycarboxylique selon la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle contient au total au moins 90 % d'acide glucarique et d'acide 2-carboxy-2,3,4-trihydroxypentanedioïque, ce pourcentage
20 étant exprimé en poids sec total desdits produits par rapport au poids sec total de ladite composition.

12) Acide 2-carboxy-2,3,4-trihydroxypentane-dioïque, ses sels et dérivés.

13) Utilisation d'une composition selon l'une
25 quelconque des revendications 8 à 12 ou obtenue selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans les industries des détergents et agents de nettoyage, du traitement des eaux, du traitement des métaux, du traitement des végétaux, du traitement des fibres, en
30 particulier textiles ou papetières, des liants hydrauliques, des adhésifs, de la fonderie, des peintures ou du cuir, des industries alimentaires, pharmaceutiques ou cosmétologiques.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/02702

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C25B3/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C25B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 027 931 A (CHUGAI PHARMACEUTICAL CO LTD) 16 August 2000 (2000-08-16) cited in the application paragraphs '0001!', '0011!', '0017!'-'0020!', '0026!', '0027!; example 7	1,5,6,8, 13
X	WO 91 04988 A (TNO) 18 April 1991 (1991-04-18) page 6, line 9 -page 6, line 23	8,13
A	page 4, line 34 -page 6, line 8	1-7,9-11
A	FR 715 176 A (ROHM & HAAS) 26 November 1931 (1931-11-26) claim 1; examples 1-7	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 February 2004

Date of mailing of the international search report

23/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hammerstein, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/02702

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1027931	A	16-08-2000	AU 8887998 A	29-03-1999
			CA 2302552 A1	18-03-1999
			EP 1027931 A1	16-08-2000
			US 6335464 B1	01-01-2002
			CN 1277565 T	20-12-2000
			WO 9912644 A1	18-03-1999
			JP 11147043 A	02-06-1999
			TW 482696 B	11-04-2002
WO 9104988	A	18-04-1991	NL 8902428 A	16-04-1991
			WO 9104988 A1	18-04-1991
FR 715176	A	26-11-1931	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 03/02702

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C25B3/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C25B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
CHEM ABS Data, WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 027 931 A (CHUGAI PHARMACEUTICAL CO LTD) 16 août 2000 (2000-08-16) cité dans la demande alinéas '0001!', '0011!', '0017!'-'0020!', '0026!', '0027!; exemple 7	1,5,6,8, 13
X	WO 91 04988 A (TNO) 18 avril 1991 (1991-04-18) page 6, ligne 9 -page 6, ligne 23	8,13
A	page 4, ligne 34 -page 6, ligne 8	1-7,9-11
A	FR 715 176 A (ROHM & HAAS) 26 novembre 1931 (1931-11-26) revendication 1; exemples 1-7	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

G document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 février 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/02/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hammerstein, G

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 03/02702

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1027931	A	16-08-2000	AU 8887998 A	29-03-1999
			CA 2302552 A1	18-03-1999
			EP 1027931 A1	16-08-2000
			US 6335464 B1	01-01-2002
			CN 1277565 T	20-12-2000
			WO 9912644 A1	18-03-1999
			JP 11147043 A	02-06-1999
			TW 482696 B	11-04-2002
WO 9104988	A	18-04-1991	NL 8902428 A	16-04-1991
			WO 9104988 A1	18-04-1991
FR 715176	A	26-11-1931	AUCUN	